

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/67 C08G18/42 C08G18/36 C09D175/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 539 030 A (ICI PLC) 28 April 1993 (1993-04-28) page 3, line 27 - page 4, line 5 page 5, line 19 - page 5, line 30 page 8, line 57 - page 9, line 13 table 1 claims 1-3,5,15	1-10
X	GB 1 493 134 A (UCB SA) 23 November 1977 (1977-11-23)	1
A	page 2, line 55 - page 2, line 84 page 3, line 78 - page 3, line 89 claims 1-3	2-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2004

Date of mailing of the international search report

13/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009338

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 565 798 A (BORDEN INC) 20 October 1993 (1993-10-20) page 5, line 13 - page 5, line 26 page 7, line 43 - page 7, line 50 page 14, line 15 - page 15, line 9 claims 1,2 -----	1,3,5-10
X	WO 00/02943 A (HIRAI TSUYOSHI ; JSR CORP (JP); KOMIYA ZEN (JP); UKACHI TAKASHI (JP);) 20 January 2000 (2000-01-20) page 4, line 18 - page 5, line 5 page 7, line 6 - page 8, line 21 table 1 claims 1,2,5,7 -----	1,3,5-10
A	EP 1 336 629 A (DEGUSSA) 20 August 2003 (2003-08-20) claims 1,3-5,29 -----	1-10
A	EP 1 323 785 A (DEGUSSA) 2 July 2003 (2003-07-02) claims 1-3 -----	1-10
X	US 6 284 321 B1 (FINK DIETMAR ET AL) 4 September 2001 (2001-09-04) column 2, line 34 - column 3, line 33 claims 1,4,6 -----	1
A		2-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009338

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0539030	A	28-04-1993	AU 659495 B2	18-05-1995
			AU 2608192 A	22-04-1993
			CA 2080277 A1	12-04-1993
			DE 69215329 D1	02-01-1997
			DE 69215329 T2	03-04-1997
			DK 539030 T3	05-05-1997
			EP 0539030 A1	28-04-1993
			JP 3566972 B2	15-09-2004
			JP 5262848 A	12-10-1993
			US 5416880 A	16-05-1995
GB 1493134	A	23-11-1977	AT 338295 B	10-08-1977
			AT 537375 A	15-12-1976
			AU 8293375 A	13-01-1977
			BE 831185 A1	12-01-1976
			BR 7504387 A	06-07-1976
			CH 596285 A5	15-03-1978
			DD 120040 A5	20-05-1976
			DE 2530896 A1	29-01-1976
			FI 751996 A	13-01-1976
			FR 2277863 A1	06-02-1976
			IL 47681 A	31-07-1978
			IT 1040885 B	20-12-1979
			JP 51125171 A	01-11-1976
			LU 72962 A1	31-05-1976
			NL 7508180 A	14-01-1976
			SE 7507866 A	13-01-1976
EP 0565798	A	20-10-1993	US 5352712 A	04-10-1994
			AT 162163 T	15-01-1998
			AT 236099 T	15-04-2003
			CA 2082613 A1	17-10-1993
			DE 69224059 D1	19-02-1998
			DE 69224059 T2	10-06-1998
			DE 69232989 D1	08-05-2003
			DE 69232989 T2	13-11-2003
			DK 565798 T3	02-03-1998
			DK 745570 T3	22-04-2003
			EP 0565798 A1	20-10-1993
			EP 0745570 A2	04-12-1996
			ES 2111054 T3	01-03-1998
			GR 3026442 T3	30-06-1998
			JP 5306147 A	19-11-1993
			US 5536529 A	16-07-1996
			US 5639846 A	17-06-1997
WO 0002943	A	20-01-2000	JP 2000026555 A	25-01-2000
			CN 1314923 T	26-09-2001
			EP 1095085 A1	02-05-2001
			WO 0002943 A1	20-01-2000
			US 2002132118 A1	19-09-2002
EP 1336629	A	20-08-2003	DE 10250512 A1	28-08-2003
			BR 0300428 A	17-08-2004
			CA 2419101 A1	16-08-2003
			EP 1336629 A2	20-08-2003
			JP 2003277466 A	02-10-2003
			US 2004024118 A1	05-02-2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009338

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1323785	A	02-07-2003	DE 10163826 A1	03-07-2003
			BR 0205188 A	20-07-2004
			CA 2414801 A1	22-06-2003
			EP 1323785 A2	02-07-2003
			JP 2003261821 A	19-09-2003
			US 2003125456 A1	03-07-2003
US 6284321	B1	04-09-2001	DE 4432644 A1	21-03-1996
			AT 191227 T	15-04-2000
			BR 9504009 A	24-09-1996
			CA 2157657 A1	15-03-1996
			DE 59508084 D1	04-05-2000
			DK 702040 T3	10-07-2000
			EP 0702040 A2	20-03-1996
			ES 2144079 T3	01-06-2000
			JP 8176471 A	09-07-1996
			NZ 272990 A	28-05-1996
			PT 702040 T	31-07-2000
			TW 495541 B	21-07-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009338

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/67 C08G18/42 C08G18/36 C09D175/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 539 030 A (ICI PLC) 28. April 1993 (1993-04-28) Seite 3, Zeile 27 - Seite 4, Zeile 5 Seite 5, Zeile 19 - Seite 5, Zeile 30 Seite 8, Zeile 57 - Seite 9, Zeile 13 Tabelle 1 Ansprüche 1-3,5,15	1-10
X	GB 1 493 134 A (UCB SA) 23. November 1977 (1977-11-23)	1
A	Seite 2, Zeile 55 - Seite 2, Zeile 84 Seite 3, Zeile 78 - Seite 3, Zeile 89 Ansprüche 1-3	2-10
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009338

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 565 798 A (BORDEN INC) 20. Oktober 1993 (1993-10-20) Seite 5, Zeile 13 - Seite 5, Zeile 26 Seite 7, Zeile 43 - Seite 7, Zeile 50 Seite 14, Zeile 15 - Seite 15, Zeile 9 Ansprüche 1,2	1, 3, 5-10
X	WO 00/02943 A (HIRAI TSUYOSHI ; JSR CORP (JP); KOMIYA ZEN (JP); UKACHI TAKASHI (JP);) 20. Januar 2000 (2000-01-20) Seite 4, Zeile 18 - Seite 5, Zeile 5 Seite 7, Zeile 6 - Seite 8, Zeile 21 Tabelle 1 Ansprüche 1,2,5,7	1, 3, 5-10
A	EP 1 336 629 A (DEGUSSA) 20. August 2003 (2003-08-20) Ansprüche 1,3-5,29	1-10
A	EP 1 323 785 A (DEGUSSA) 2. Juli 2003 (2003-07-02) Ansprüche 1-3	1-10
X	US 6 284 321 B1 (FINK DIETMAR ET AL) 4. September 2001 (2001-09-04)	1
A	Spalte 2, Zeile 34 - Spalte 3, Zeile 33 Ansprüche 1,4,6	2-10

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009338

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0539030	A	28-04-1993	AU 659495 B2	18-05-1995
			AU 2608192 A	22-04-1993
			CA 2080277 A1	12-04-1993
			DE 69215329 D1	02-01-1997
			DE 69215329 T2	03-04-1997
			DK 539030 T3	05-05-1997
			EP 0539030 A1	28-04-1993
			JP 3566972 B2	15-09-2004
			JP 5262848 A	12-10-1993
			US 5416880 A	16-05-1995
GB 1493134	A	23-11-1977	AT 338295 B	10-08-1977
			AT 537375 A	15-12-1976
			AU 8293375 A	13-01-1977
			BE 831185 A1	12-01-1976
			BR 7504387 A	06-07-1976
			CH 596285 A5	15-03-1978
			DD 120040 A5	20-05-1976
			DE 2530896 A1	29-01-1976
			FI 751996 A	13-01-1976
			FR 2277863 A1	06-02-1976
			IL 47681 A	31-07-1978
			IT 1040885 B	20-12-1979
			JP 51125171 A	01-11-1976
			LU 72962 A1	31-05-1976
			NL 7508180 A	14-01-1976
			SE 7507866 A	13-01-1976
EP 0565798	A	20-10-1993	US 5352712 A	04-10-1994
			AT 162163 T	15-01-1998
			AT 236099 T	15-04-2003
			CA 2082613 A1	17-10-1993
			DE 69224059 D1	19-02-1998
			DE 69224059 T2	10-06-1998
			DE 69232989 D1	08-05-2003
			DE 69232989 T2	13-11-2003
			DK 565798 T3	02-03-1998
			DK 745570 T3	22-04-2003
			EP 0565798 A1	20-10-1993
			EP 0745570 A2	04-12-1996
			ES 2111054 T3	01-03-1998
			GR 3026442 T3	30-06-1998
			JP 5306147 A	19-11-1993
			US 5536529 A	16-07-1996
			US 5639846 A	17-06-1997
WO 0002943	A	20-01-2000	JP 2000026555 A	25-01-2000
			CN 1314923 T	26-09-2001
			EP 1095085 A1	02-05-2001
			WO 0002943 A1	20-01-2000
			US 2002132118 A1	19-09-2002
EP 1336629	A	20-08-2003	DE 10250512 A1	28-08-2003
			BR 0300428 A	17-08-2004
			CA 2419101 A1	16-08-2003
			EP 1336629 A2	20-08-2003
			JP 2003277466 A	02-10-2003
			US 2004024118 A1	05-02-2004

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009338

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1323785	A	02-07-2003	DE	10163826 A1	03-07-2003
			BR	0205188 A	20-07-2004
			CA	2414801 A1	22-06-2003
			EP	1323785 A2	02-07-2003
			JP	2003261821 A	19-09-2003
			US	2003125456 A1	03-07-2003
US 6284321	B1	04-09-2001	DE	4432644 A1	21-03-1996
			AT	191227 T	15-04-2000
			BR	9504009 A	24-09-1996
			CA	2157657 A1	15-03-1996
			DE	59508084 D1	04-05-2000
			DK	702040 T3	10-07-2000
			EP	0702040 A2	20-03-1996
			ES	2144079 T3	01-06-2000
			JP	8176471 A	09-07-1996
			NZ	272990 A	28-05-1996
			PT	702040 T	31-07-2000
			TW	495541 B	21-07-2002

Strahlenhärthbares ungesättigtes Polyesterurethanharz

Die Erfindung betrifft ein strahlenhärthbares ungesättigtes Polyesterurethanharz. Sie betrifft weiter ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung als Bindemittel für Beschichtungen insbesondere auf Metallen.

Strahlenhärthbare Harze auf Basis von Polyesterurethan-Acrylaten sind beispielsweise bekannt aus der DE 198 35 849 A1. Gegenüber diesen Harzen für Pulverlacke besteht die Aufgabe, Harzlösungen mit einer solchen Viskosität bei einem Festkörper-Massenanteil von über 50 % bereitzustellen, die einen Auftrag auf Substrate durch Spritzen oder Walzen bei Raumtemperatur (23 °C) mit hoher Beschichtungsgeschwindigkeit ermöglichen. Die Viskosität eines derartigen Beschichtungsmittels läßt sich zwar durch Zusatz von Reaktivverdünnern vermindern; diese werden bei der Strahlenhärtung in die Beschichtung eingebaut, führen jedoch zur Versprödung und Verschlechterung der Haftung auf dem Substrat.

Bei den Untersuchungen, die zu der vorliegenden Erfindung geführt haben, wurde festgestellt, daß durch den Einbau von gegebenenfalls ungesättigten Fettsäuren in Polyesterurethan-Acrylate deren Viskosität vermindert und gleichzeitig die Haftung auf Untergründen, insbesondere auf Metallen, deutlich verbessert wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind strahlenhärthbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** enthaltend Bausteine abgeleitet von einem gegebenenfalls ungesättigten Polyesterharz **A**, von multifunktionellen Isocyanaten **B** und Hydroxylgruppen enthaltenden olefinisch ungesättigten Monomeren **C**. Zur Formulierung von Beschichtungsmitteln werden die ungesättigten Polyesterurethanharze mit Reaktivverdünnern **D** gemischt, die mindestens eine mit dem ungesättigten Polyesterurethanharz copolymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthalten, und die bevorzugt eine Hydroxylzahl von 0 mg/g bis 10 mg/g, besonders bevorzugt 0 mg/g bis 5 mg/g aufweisen.

Die Polyesterharze **A** enthalten Bausteine abgeleitet von zweiwertigen aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen **A1** mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls Polyoxyalkylenpolyolen **A1'** mit Alkylengruppen mit 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und zahlenmittleren Polymerisationsgraden von 2 bis 40, bevorzugt von 3 bis 35,

wobei diese bevorzugt im Mittel zwei Hydroxylgruppen je Molekül aufweisen, von drei- oder mehrwertigen aliphatischen Alkoholen A2 mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, mindestens zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen Säuren A3 mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, und gegebenenfalls ungesättigten Fettsäuren A4 mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt betragen die Massenanteile in der Kondensationsmischung zur Herstellung des Polyesters A für die Komponenten A1 bis A4 2 % bis 20 %, 5 % bis 40 %, 5 % bis 50 %, und 15 % bis 60 %, wobei die Summe der Massenanteile in jedem Fall 100 % ergibt. Bevorzugt sind die Massenanteile für die Komponenten A1 bis A4 5 bis 15 %, 10 % bis 30 %, 10 % bis 40 % und 20 % bis 50 %.

Bevorzugt werden für die Komponente A1 Glykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Dihydroxy-3-oxapentan, 1,8-Dihydroxy-3,6-dioxaoctan, Neopentylglykol, 1,4-Dihydroxycyclohexan und 1,4-Cyclohexandimethanol sowie bi- und polycyclische aliphatische Alkohole wie der sogenannte "TCD-Alkohol" (Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol).

Bevorzugte Polyoxyalkylenpolyole A1' sind Oligo- und Poly-äthylenglykol und Oligo- und Poly-propylenglykol sowie das sogenannten Poly-THF (Oligo- und Poly-1,4-butylenglykol). Die zahlenmittlere molare Masse M_n dieser Polyoxyalkylenpolyole A1' beträgt bevorzugt 62 g/mol bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt 300 g/mol bis 2000 g/mol.

Bevorzugt werden für die Komponente A2 Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ditrिमethyloläthan, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit und Mannit.

Bevorzugt werden für die Komponente A3 als zweibasige Säuren Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-2,3- und 2,6-dicarbonsäure und Cyclohexandicarbonsäure, unter den dreibasigen Säuren werden Trimellithsäure, Trimesinsäure und Sulfoisophthalsäure bevorzugt; ebenso können in geringen Anteilen von bis zu 0,1 mol/mol an der Stoffmenge der Säuren gemäß A3 auch vier- oder mehrbasige Säuren wie Benzol- und Benzophenontetracarbonsäure eingesetzt werden.

Selbstverständlich kann man bei der Polykondensation zumindest teilweise auch Anhydride oder andere reaktive Derivate der Säuren A3 wie beispielsweise deren Methylester einsetzen; ebenso

kann man zumindest teilweise Ester der Alkohole A1 und/oder A2 mit flüchtigen Säuren wie Essigsäure einsetzen.

Bevorzugt werden für die Komponente A4 Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure, Sorbinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachidonsäure und Clupanodonsäure. Ebenso geeignet sind die aus natürlichen Ölen gewonnene Mischungen solcher Fettsäuren wie Leinölfettsäure, Tallölfettsäure, Sonnenblumenölfettsäure, Ricinusölfettsäure, Kokosnußölfettsäure und Erdnußölfettsäure.

Die multifunktionellen Isocyanate B haben mindestens zwei Isocyanatgruppen und sind bevorzugt ausgewählt aus aliphatischen linearen, verzweigten und cyclischen Diisocyanaten mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest sowie aromatischen Diisocyanaten mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Arylrest, sowie aus Allophanaten, Isocyanuraten, Biureten und Uretidionen der genannten Isocyanate. Bevorzugt werden 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Bis(4-isocyanatophenyl)-methan und Tetramethylxylylendiisocyanat sowie die oben genannten Derivate dieser Isocyanate.

Die Hydroxylgruppen enthaltenden olefinisch ungesättigten Monomeren C sind ausgewählt aus Allylalkohol, Methallylalkohol, und den Monoestern C2 von zwei- oder mehrwertigen Alkoholen wie unter A1 und A2 genannt mit olefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren C21 wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, Crotonsäure und Isocrotonsäure. Bevorzugt werden Hydroxyäthyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-1-methyläthyl(meth)acrylat und 2-Hydroxy-2-methyläthyl(meth)acrylat.

Die Reaktivverdünner D enthalten mindestens eine mit dem ungesättigten Polyesterurethanharz copolymerisierbare Doppelbindung. Sie weisen bevorzugt eine Hydroxylzahl von 0 mg/g bis 10 mg/g, besonders bevorzugt 0 mg/g bis 5 mg/g auf. Bevorzugt werden lineare Acetale von zweiwertigen Alkoholen gemäß A1, die mit zwei Molekülen der unter C21 genannten Säuren verestert sind, sowie cyclische Acetale von mehrwertigen Alkoholen gemäß A2, die mit mindestens einem Molekül einer der unter C21 genannten Säuren verestert sind. Besonders bevorzugt werden Trimethylolpropanformal(meth)acrylat und Penterythritformaldi(meth)acrylat.

Die Herstellung der ungesättigten Polyesterurethanharze **ABC** erfolgt durch Polykondensation der Komponenten **A1** bis **A4** zu dem Polyester **A**, der anschließend, bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators und eines Polymerisationsinhibitors, mit dem Reaktionsprodukt **BC** aus einem mehrfunktionellen Isocyanat **B** und einer Hydroxylgruppen enthaltenden ungesättigten Verbindung **C** umgesetzt wird, wobei die reaktiven Isocyanatgruppen in **BC** vollständig verbraucht werden. Das Reaktionsprodukt **BC** weist im Mittel mindestens eine Isocyanatgruppe und mindestens eine olefinische Doppelbindung auf.

Die Polykondensation wird bei Temperaturen von 120 °C bis 200 °C durchgeführt, dabei beträgt die Reaktionszeit zwei bis zwanzig Stunden. Zur Erleichterung der Entfernung des Kondensationsprodukts (Wasser, oder im Fall der reaktiven Derivate auch niedere Alkohole oder flüchtige Säuren) kann ein Kreislaufmittel zugesetzt werden, das mit dem entstehenden Wasser ein Azeotrop bildet und nach Kondensation und Phasentrennung wieder zurückgeführt wird. Nach beendeter Reaktion wird das Kreislaufmittel, bevorzugt durch Destillation unter vermindertem Druck, abgetrennt.

Der Polyester **A** wird dann mit dem separat hergestellten Addukt aus dem Isocyanat **B** und der Hydroxylgruppen enthaltenden ungesättigten Verbindung **C** umgesetzt, wobei metallorganische Verbindungen wie Dibutylzinndilaurat, organische Titanverbindungen oder Salze oder Chelate von Wismut als Katalysator zugesetzt werden können. Nach beendeter Urethanbildung (vollständiger Verbrauch der Isocyanatgruppen aus **BC**) wird bevorzugt der Reaktivverdünner **D** zugesetzt. Dabei wird ein Festkörper-Massenanteil von ca. 50 % bis ca. 70 % eingestellt, bezogen auf die Masse der flüssigen Mischung von **ABC** und **D**. Der Zusatz des Reaktivverdünners kann insbesondere bei der Reaktionstemperatur für die Polykondensation erfolgen, da die Mischung auf diese Weise niederviskos und gut rührbar bleibt.

Die Mischung von dem ungesättigten Polyesterurethanharz und dem Reaktivverdünner kann in dünner Schicht von 20 µm bis 80 µm (Trockenschichtdicke) auf beliebige Substrate, bevorzugt auf Metalle, insbesondere unedle Metalle, aufgebracht werden. Zur Beschleunigung der Härtung durch energiereiches Licht oder Bestrahlung wird üblicherweise ein Photoinitiator zugesetzt.

Das beschichtete Substrat wird anschließend bestrahlt, durch UV-Licht oder durch Elektronenstrahlen, und dadurch gehärtet. Als Substrate werden bevorzugt Metalle, Holz, Papier, Pappe

oder Kunststoffe eingesetzt. Die ausgehärteten Beschichtungen zeigen eine ausgezeichnete Haftung auf dem Untergrund, insbesondere auf Metallen. Die so beschichteten Bleche lassen sich an derselben Stelle mehrfach um 90° biegen ohne Ablösung der Beschichtung. Daher sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel insbesondere zum Beschichten von Metallbändern (coil-coating) geeignet, die später durch Pressen, Tiefziehen oder Stanzen verformt werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele

Beispiel 1 Herstellung eines Polyesters

62,1 g Glykol, 134,2 g Trimethylolpropan, 146,1 g Adipinsäure und 280 g Erdnußölfettsäure wurden gemischt und unter Zusatz von 0,2 g Zinnocaoat und 30 g Methylisobutylketon auf 180 °C erhitzt. Das Destillat wurde kondensiert und nach Phasentrennung wurde das Lösungsmittel zurückgeführt. Nach ca. 10 Stunden war eine Säurezahl von unter 5 mg/g erreicht. Das Lösungsmittel wurde durch Destillation unter vermindertem Druck abgezogen, es verblieben ca. 569 g eines Polyesters.

Beispiel 2 Herstellung eines olefinisch ungesättigten Monoisocyanats

174 g Toluylendiisocyanat wurden mit 116 g Hydroxyäthylacrylat bei 25 °C unter Kühlung vermischt. Die Mischung wurde vorsichtig auf 65 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten, bis die Isocyanatkonzentration konstant war.

Beispiel 3 Herstellung eines Beschichtungsmittels

100 g des Polyesters aus Beispiel 1 wurden mit 0,2 g Hydrochinonmonomethyläther und 0,2 g Dibutylzinndilaurat auf 50 °C geheizt. Zu dieser Mischung wurden portionsweise 70 g des ungesättigten Isocyanats aus Beispiel 2 gegeben. Die Temperatur wurde durch Kühlung auf unter 80 °C gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde bei 80 °C weiter gerührt, bis kein Isocyanat mehr nachzuweisen war (vier Stunden). Anschließend wurden 113,4 g Trimethylolpropanformalacrylat zugegeben, und die erhaltene Mischung wurde auf Raumtemperatur (23 °C) abgekühlt. Die Mischung wies einen Festkörper-Massenanteil von ca. 60 % und eine Viskosität bei 23 °C und 25 s⁻¹ von 2980 mPa·s auf.

Beispiel 4 Prüfung der Beschichtung

Das Beschichtungsmittel des Beispiels 4 und zum Vergleich ein handelsübliches Polyesterurethan-Acrylatharz mit Trimethylolpropanformalacrylat als Reaktivverdünner (Festkörper-Massenanteil 55 %) wurden mit 5 g eines Photoinitiators (@Darocure 1173, Benzophenon-Typ) auf 100 g des reaktivverdünnerhaltigen Bindemittels formuliert. Dabei ergab sich für das Beschichtungsmittel mit der Mischung aus Beispiel 4 eine Viskosität bei 23 °C und 25 s⁻¹ von 3000 mPa s und für das Vergleichsbeispiel eine Viskosität bei 23 °C und 25 s⁻¹ von 7660 mPa s.

Die Pendelhärte des Films (gemessen auf einer Glasplatte bei 50 µm Schichtdicke des Trockenfilms) betrug 24 h nach der Härtung bei dem Beschichtungsmittel des Beispiels 4 83 s, bei dem Vergleich 33 s.

Mit diesen Klarlacken wurden ein Rostschutz-Bonderblech (Stahlblech aus ST 1405, unbehandelt, einseitig geschliffen, Beispiel 4.1 und 4.1V) und ein Stahlblech 26S/60/OC (aus ST 1405, spritzphosphatiert, Beispiel 4.2 und 4.2V) beschichtet und durch Bestrahlen mit UV-Licht aus einer Quecksilberdampfampe (Leistung 80 Watt, 10 cm Abstand, 4 m/min Bandgeschwindigkeit) gehärtet. Die Naßfilmdicke war jeweils 50 µm. Auf weitere Stahlbleche 26S/60/OC wurden Filme mit einer Naßfilmdicke von 8 µm aufgetragen (Beispiel 4.3 und 4.3V).

Dabei wurde die folgenden Ergebnisse erhalten:

Tabelle 1 mechanische Prüfung der beschichteten Bleche

Beispiel	4.1	4.1V	4.2	4.2V	4.3	4.3V
Erichsen-Tiefung in mm	9	9	9	9,5	9,5	9
Erichsen-Schlag in in lb in J	80; 80 9,04;9,04	80; 80 9,04;9,04	80; 80 9,04;9,04	80; 80 9,04;9,04	80; 80 9,04;9,04	80; 80 9,04;9,04
Gitterschnitt	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0
T-Bend	0 T	2T; 3T	0 T	2T; 3T	0 T	2T; 3T

$$(1 \text{ in} \cdot \text{lb} = 25,4 \text{ mm} \cdot 0,45359 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 = 113,0249 \cdot 10^{-3} \text{ J} = 0,1130249 \text{ J})$$

Die Erichsen-Tiefung wurde gemäß der Norm DIN EN ISO 1520, der Gitterschnitt gemäß der Norm DIN EN ISO 2409 gemessen und ausgewertet. Die angegebene Tiefung ist die Verformung durch eine auftreffende Kugel (in mm), bei der der Lack noch nicht von der verformten Stelle abplatzt. Eine "0" im Gitterschnitt bedeutet, daß keines der durch gitterförmiges Einritzen des gehärteten Lacks entstandenen Quadrate nach Abdecken der Schnitte mit einem Klebeband und Abreißen desselben Einrißstellen zeigt.

Der Erichsen-Schlag-Test wird gemäß der ASTM-Norm D 2794 durchgeführt. Hier wird die Energie angegeben, die eine fallende Kugel hat, wobei sich die Lackschicht an der Ausbeulung (vom Kugelaufreffpunkt abgewandte Seite) noch nicht löst.

Der T-Bend wurde gemäß der Norm ASTM D 4145 bestimmt. Dabei bedeutet

T0 keine Risse bei einer Biegung des Substrats um 180° und kein Haftungsverlust bei Abdecken der Biegestelle mit einem Klebeband und Abreißen desselben, entsprechend bedeuten T1 usw. keine derartige Schädigungsmerkmale bei zweifacher, dreifacher etc. Biegung im Sinne einer flachen Wicklung jeweils um 180° . Dabei ist der Biegeradius der ersten Biegung selbstverständlich der geringste.

O-O-O-O

Patentansprüche

1. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** enthaltend Bausteine abgeleitet von einem Polyester **A**, von mehrfunktionellen Isocyanaten **B** und Hydroxylgruppen enthaltenden olefinisch ungesättigten Monomeren **C**.
2. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyester **A** abgeleitet sind von zweiwertigen aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen **A1** mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls von drei- oder mehrwertigen aliphatischen Alkoholen **A2** mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, mindestens zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen Säuren **A3** mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, und Fettsäuren **A4** mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen.
3. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyester **A** zusätzlich Bausteine aufweisen von Polyoxyalkylenpolyolen **A1'** mit Alkylengruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und zahlenmittleren Polymerisationsgraden von 2 bis 40.
4. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Massenanteile in der Kondensationsmischung zur Herstellung des Polyesters **A** für die Komponenten **A1** bis **A4** 2 % bis 20 %, 5 % bis 40 %, 5 % bis 50 %, und 15 % bis 60 % betragen, wobei die Summe der Massenanteile in jedem Fall 100 % ergibt.
5. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyester **A** eine Hydroxylzahl von 0 mg/g bis 150 mg/g und eine Säurezahl von 5 mg/g bis 200 mg/g aufweisen.
6. Beschichtungsmittel enthaltend Reaktivverdünner **D** sowie strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** gemäß Anspruch 1.
7. Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktivverdünner **D** mindestens eine mit dem ungesättigten Polyesterurethanharz copolymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthalten.

8. Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktivverdünner **D** eine Hydroxylzahl von 0 mg/g bis 10 mg/g aufweisen.

9. Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Festkörper-Massenanteil 50 % bis 70 % beträgt.

10. Verfahren zum Beschichten von Substraten, umfassend Auftragen eines Beschichtungsmittels nach Anspruch 6 und Härten der Beschichtung durch Bestrahlen mit energiereicher Strahlung.

O-O-O-O-O